

木材耐朽性における化学成分の効用

善 本 知 孝*

木材の構成単位は細胞である。細胞は化学成分で出来ている。微生物が木材を攻撃したときに先ず出会うのは細胞が貯えている化学成分の化学作用である。それと前後して細胞の壁を作る高分子化合物に微生物は行く手を塞がれる。この邪魔な高分子化合物を自らだす酵素により分解して通路を開き栄養物に微生物はたどり着く。

以上のようなスキームに従って木材の化学成分が化学作用により木材の耐朽性に寄与する場合を考えると、それには二つの場合がある。一つは化学成分の示す化学作用、所謂毒物としての作用による場合、他は障害物である高分子化合物の官能基が示す微生物酵素に対する抵抗性による場合である。第一の作用を起こすのは主に抽出成分であり、第二の作用を起こすのは主にリグニンである。本論文はこの二つの面から関連研究の紹介を行う。

1. 木材抽出成分

抽出成分は木材を有機溶剤または水で抽出したときに溶けて出てくる化学成分の呼び名である。樹木は幹の耐朽性向上のため抽出成分を作るとされており、人が木材として使った時にも抽出成分の防腐剤としての寄与は無視しえない。木材の抽出成分含有量は絶乾時で5%が普通であるが、熱帯材のあるものでは20%にも及ぶ。

抽出成分のなかには耐朽性と無関係のものもある。デンプン、脂肪などである。これらは幹で貯蔵物としての機能をおっており、主に辺材に存在

する。これらの或る物は障害時の樹脂生産原料となり、残部は辺材が心材化するときの心材抽出成分生産の原料となる。心材抽出成分は多くは木材の耐朽性に係わる。

心材抽出成分の生産は移行材部の柔細胞で行われるとされている。生産された物は柔細胞に存在するほか、そこから周辺の仮導管、木繊維などに移っていることも多い。

抽出成分の種類は極めて多い。これらは植物が進化する過程で作りに上げたものであり、原始的な植物には種類が少なく、進化したものには多い。従って広葉樹材の方が針葉樹材より多種の抽出成分を含む。その数は専門家の話題になるもので木材中700種を越える¹⁾。大きくはフラボン、テルペンなどに分けられる。耐朽性に強く寄与する成分として著名な「フェノール」や「キノン」という呼び名は両者を包含した特別の構造につけられる。なお精油、樹脂酸、トリテルペン、トロポロンなどはテルペンの一部である。スチルベン、リグナンはフラボンと関連する化合物の名である。

以下、耐朽性と抽出成分の関係を詳述する。

2. 心材抽出成分の抗菌性

木材の耐朽性への寄与と言う問題から離れて、木材の抽出成分がどの程度の抗菌性を持つかを調べた研究は50年来行われている。それらのうち最も体系的なものはRudman^{2,3,4)}によるものである。彼は非常に多数の抽出成分の担子菌に対する作用

* 東京大学農学部

を次の方法で調べた。即ち抽出成分を除いた *Eucalyptus regans* 木粉上で 4 種の菌を 7~9 週間生育させて木粉の重量減少率を測定した。次に各種抽出成分を上記ユーカリ木粉に 0.11~1.00%w/w 加えたものについて同様の試験を行った。その結果の一部を表-1 においては抽出成分無添加を基準値 100 としてあり、抽出成分の抗菌性作用がそれとの比較で示されている。抗菌性作用が大きいもの、すなわち表の値が著しく小さいのは β -ツヤプリシンとラバコノンである。 β -ツヤプリシン(14)はまたの名をヒノキオールといい、ヒノキ等から採れる精油の一種である。ラバコノン(8)はチークから採れるキノンである。両者は抽出成分のなかで図抜けて強い抗菌性作用を示す。スチルベン(11)~(13)はどのマツにも必ずあることで知られるが、表によると抗菌性は必ずしも大きくない。多くの針葉樹材やサクラにあることで有名なフラボン(17)~(22)は抗菌性が殆んどない。

木粉ではなくブロックに抽出成分を注入する試験方法をとったときには結果は少し異なっており、フラボンやスチルベンにも若干の抗菌性がみとめられている⁵⁾。

ヒノキオールと同様の精油 6 種についてブロック注入試験が 4 種の菌に対し行われており、ヒドロチモキノン(31)、チモキノン(32)などがヒノキオール同様の抗菌性を示している⁶⁾。

精油は概してガス状になりやすいが、ガス状でも抗菌性作用のあることが α -ピネン(33)、カレン(34)などでは明らかにされている⁷⁾。

以上の抽出成分は菌の種類との係わりが少なく抗菌性をしめした例だが、抽出成分によっては菌の種類により作用が顕著に違うものがある。例えばジテルペンの一つ、フェルギノール(27)は表-1 に示した通り供試菌による違いが顕著で、またこの化合物は食用キノコについてシイタケに害を与え、エノキタケ、ヒラタケには害が少ない⁸⁾。同じ仲間のタロールにも似た傾向がある⁴⁾。

3. 腐り難い木材の抽出成分

或る種の木材が格別に腐り難いことは古くから

多くの研究者の関心を集めてきた。その理由には木材の組織構造や材中に発達するチロースなどが考えられたが、このいずれもが腐り難さの主因とはならず、抽出成分の違いこそが腐り難さを生むとの判断を多くの研究者が下した⁹⁾。そこで腐り難い木材にどんな特殊な抽出成分が在るかが研究者の注目をひいてきた。それらの成果を抽出成分の種類ごとに紹介する。

3.1 簡単なフェノール

木材が含む簡単なフェノールとして没食子酸(5)、がある。これには強い抗菌性作用はないが(表-1) 幾つかの木材の腐り難さの主因とされている。オセアニアのマウンテンアッシュ *Eucalyptus regans* やタローウッド *E. microcorys*、ホワイトマホガニー *E. triantha* がその例で、詳しい研究でも腐り難さに見合うような抽出成分は没食子酸以外には見出されなかった¹⁰⁾。没食子酸はそれ程強い抗菌性作用を示さず、またこれらの木材にはそれ程多量にはふくまれていないが¹¹⁾、他のポリフェノールと共同でこれら木材に強い耐朽性を与えると判断されている¹⁰⁾。似た例がインドの重要な商業木材である、*Pterocarpus marsupium* で明らかにされている¹²⁾。この材の難腐朽性は石油エーテル可溶物である。この溶出物は木材に対して 3%程在るときにやっと効力が出る程度で、作用は強くない。石油エーテル抽出物中に見出されたのはカテコール、没食子酸、フロログルシンなどで、各々は格別強い抗菌性作用を示さないが、結論としては、これらの共同作業が材を腐りにくくしているという。

上記タローウッドが長い間放置されると、まずフェノールに耐性のある *Phiatophora parasitica* などの菌が侵入してフェノールを分解し次に *Polyporus* が入り込み強く木材を腐朽するのが示された¹³⁾。

没食子酸(7) 4 以上とブドウ糖とが結びついて出来る加水分解型タンニンは多くの木材に存在し木を腐り難くすると考えられているが、実際の効力は格別に大きくはない。例を次に示す。ホワイトオーク *Quercus alba* の心材は並みの耐朽性を持つ。この抽出成分としてはアセトン-水可溶

部が抗菌性を示す¹⁴⁾。この部分は加水分解型タンニンが中心成分であった。このタンニンおよび材は共に担子菌 *Polyporus versicolor* に対しては作用があまり強くなかったが *Poria monticola* には大変に強かった。これらのことなどでタンニンが耐朽性の原因物であるのが明らかとなった。タンニンの毒作用はそれが菌の蛋白質と結びつき変性させることにある。PVPやTween 80のような界面活性剤でタンニンと蛋白質との結合が切れ、毒作用はなくなる¹⁴⁾。

3・2 C₆-C₃ 体フェノール

C₆-C₃ 体フェノールはリグニンの単量体である。フェルラ酸、コニフェリルアルコール、オイゲノールなどとして木材に入っており、これらのあるものは抗菌性作用を持つ。しかしこれが木材の耐朽性に強く寄与しているとする研究例は知らない。しかし C₆-C₃ 体の 2 量体であるリグナンが木材を腐り難くする主役となっている例は幾つか知られている。ノールウエイSpruce *Picea abies* に糸状菌 *Fomes annosus* がつくるとそこにいくつかのリグナンが作られる¹⁵⁾。それらは抗菌性物質で、特にヒドロキシマタイレジノールは他のリグナンより強い。これはこの物が水に溶けやすいこと、病変部の pH を調整することのためである。ヒドロキシマタイレジノールはマルトエキスを含む寒天培地に 0.5% 程含まれたとき抗菌性作用を示すという比較的弱いものだが、同じリグナンでもウリン *Eudiseroxylon zwageri* からのユーシドリンの作用はずっと強く、0.05% で効力は十分にある。ユーシドリンはノルリグナンでウリン材の耐朽性に強く寄与している¹⁶⁾。

3・3 フラボン、スチルベン

フラボンの抗菌性作用については前にも触れたように例が見付けられている⁵⁾。フラボンは大変に数多くの木材に存在するから、木材全般の耐朽性に寄与しているのは確かだが、それが強く寄与しているような例は殆んどない。強いて言うとニセアカシヤ *Robinia pseudoacacia* ぐらいがそれであろう。この材にはジヒドロロビネチンが 4% も

含まれているからである¹⁷⁾。

スチルベンは C₆-C₁ の 2 量体のような形をしているが、生合成的にはフラボンの仲間といったほうがよい。これはフェノールの一つでこの抗菌性作用については、かなり多くのことが解っている。古くはマツの耐朽性の主因とされた。マツが多量に含むピノシルピンおよびピノシルピンモノメチルエーテル(13)が 0.05% 濃度でも 2% マルトエキス寒天培地では強い抗菌性作用を示したからである¹⁸⁾。その後、培地に木粉をいれるとこれらスチルベンの抗菌性作用が著しく弱まることや、木片にスチルベンを注入しても木片の耐朽性の向上が見られないことが解り、木材の耐朽性におけるスチルベンの寄与には疑問付がつけられた¹⁹⁾。上記スチルベンのほか、スチルベンの一つレスベラトロールについての研究も同じような結論に達した²⁰⁾。即ちレスベラトロールもマルトエキス寒天培地なら 0.05% で抗菌性作用を示すのに木材に注入すると、その耐朽性を向上しない。このことからアイロンバーク *Eucalyptus sideroxylon* の強い耐朽性はレスベラトロールではなく共存するエラータニン(加水分解型)のためと見なされた²⁰⁾。

以上のことからスチルベンは木材の耐朽性に寄与しないとの結論が得られそうである。しかしそう簡単に結論をするのはせっかち過ぎるようである。というのはスチルベンがマツが害菌の侵入を受けたとき作られるのが示されているからである²¹⁾。危急のとき植物が無駄なものを作る筈はなからう。

3・4 テルペン

テルペンのなかのトロポロンが木材成分のなかで格別に抗菌性作用の強い物質であるのは前に述べた。従ってこれらを含む木材が腐りにくいとき当然原因がトロポロンにあると考えるのは自然である。インセンスシダー *Libocedrus decurrens* については、それから単離した 6 種の化合物について 4 種の菌に対する抗菌性が研究され、 r -ツヤプリシン(16)が最も抗菌性作用が強いのが示された。しかし含有量もふくめての結果を総合評価したところ、トロポロンである r -ツヤプリシンより p

メトキシチモールが強く耐朽性に寄与しているとの結論となった⁹⁾。

ウェスタンレッドシダー *Thuja plicata* は各種ツヤブリンを大量に含むことで著名である。これらと水溶性フェノールが材の強い耐朽性を生むとされている²²⁾。これら強い抗菌性作用のあるフェノールやトロポロンは幹が古くなると、経年変化や各種菌の酵素作用で変質するので心腐れが起こる^{9, 22)}。

ヒノキ科の *Libocedrus*, *Thuja* のほか, *Juniperus* や *Chaecyparis* にもトロポロンはあるのに、日本のヒノキ *Chamaecyparis obtusa* にはヒノキチオールなどが全くない。それにも係わらず日本のヒノキは腐り難い。その原因は最近明らかにされ、テルペンの一つ、カジノール(36)に負うことが多いとされた²³⁾。

4. リグニン化学構造と耐朽性

針葉樹と広葉樹のリグニンとは幾つかの違いがあり、取分け前者がグアヤシル核(37)だけなのに対し後者がシリングル核(38)も含むことが顕著である。このことが木材の耐朽性と係わることが10数年を経て証明された。ここでは成果に至るまでの主な研究を紹介する。

4.1 針葉樹の抵抗性

針葉樹と広葉樹で白色腐朽菌の抵抗性に違いのあることが古くから知られている。例えば、*Polyporus* の9種、その他17種の白色腐朽菌による針葉樹3種、広葉樹2種の重量減少率を比べると、針葉樹でより抵抗性のあることが明らかであった²⁴⁾。また自然界での腐朽菌分布の観察によると250種の白色腐朽菌のうち75%が広葉樹で見つかった²⁴⁾。これから針葉樹材が白色腐朽菌に対して抵抗性があるといえる。

このような違いが菌の生態と木材の構造との絡みで生まれることはありうる。その一例としてピットに絡む観察がある。白色腐朽菌は比較的高湿度を要求するが、乾いた、空気の出入りが行われるような条件では針葉樹のピットが開いていても白色腐朽菌は中央のトールスを貫通して他の細胞

に入り難い。この事実から白色腐朽菌の移動が針葉樹材では起こり難いとの考えが成り立つ。しかし Highley がピット閉まっているダグラスファー、サザンパインについて調べたところ、ピットの閉じた状態でもこれらの材は乾いた。ピットの開いた材より腐り易いことはなく、彼はピットの閉開は腐朽に関係がないとした²⁵⁾。

従って針葉樹、広葉樹の耐朽性に違いを生む理由として化学的な側面が浮き出してくる。それには二つが考えられる。一つは抽出成分の違い、他は主成分の構造の違いあるいは組み合わせり方の違いである。シトカスブルースなどについて詳しく調べた研究によれば抽出成分は針葉樹材より腐り難いことには関係がない²⁴⁾。従って骨格成分が針葉樹、広葉樹材の腐り難さの違いを生むといえる。

骨格成分のうちセルロールの腐り難さについて針葉樹、広葉樹間で差異を論じた研究は筆者は知らない。両者に違いがないとするのが自然であろう。ヘミセルロースについては前者はマンナン、後者はキシランを主成分とするが、構成単糖に関するかぎり、白色腐朽菌による分解には差がない。ヘミセルロースを分解する菌の酵素は各種知られており、誘導される程度は環境により違うが、針葉樹材と広葉樹材という環境では誘導の程度に顕著な違いはない²⁶⁾。従ってヘミセルロースの腐り難さについては針葉樹、広葉樹間に大きな違いはないと考えてよいだろう。

このように見るとリグニンが針葉樹、広葉樹差異の仕掛け人である疑いはますます強くなる。

4.2 リグニンの難分解性

リグニンが白色腐朽菌による針葉樹の腐朽を起こり難くしているとすると、次の三つの場合との関連が考えられる。

(1) 針葉樹のリグニン含量が概して広葉樹のそれより高い。

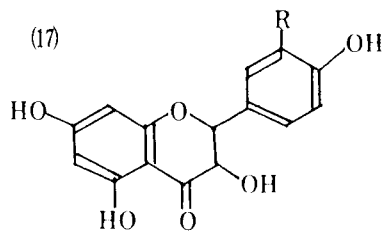
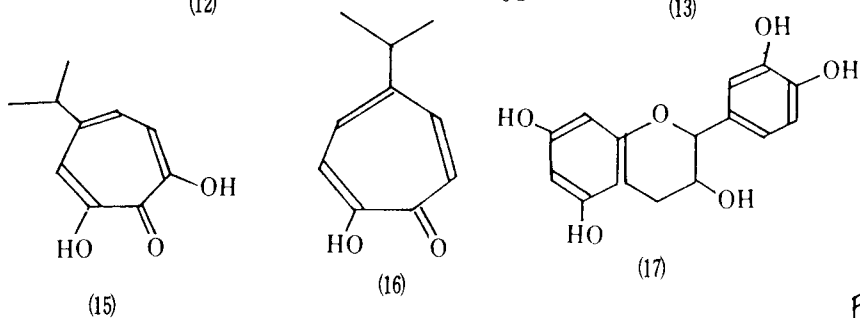
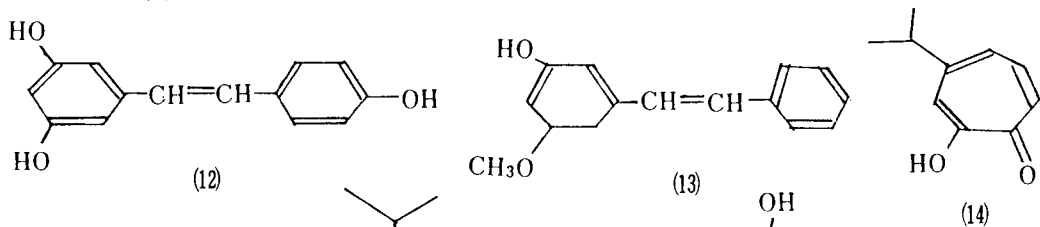
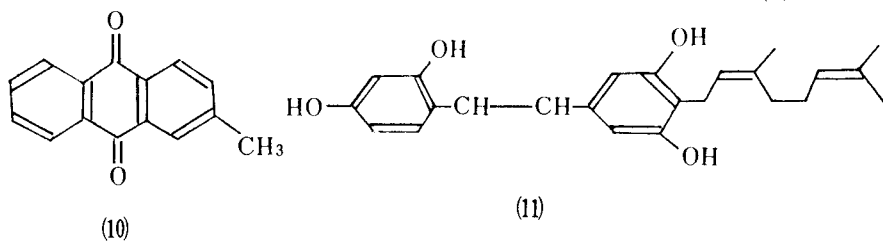
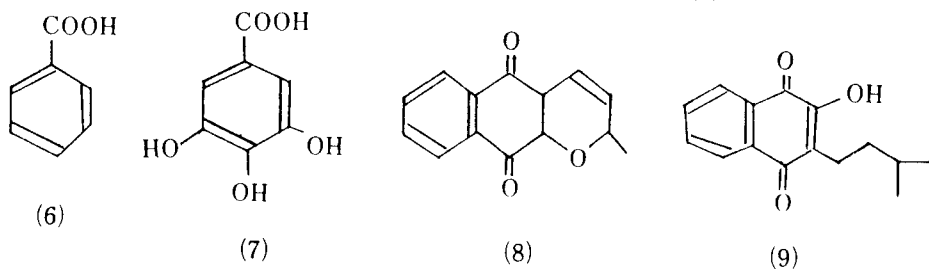
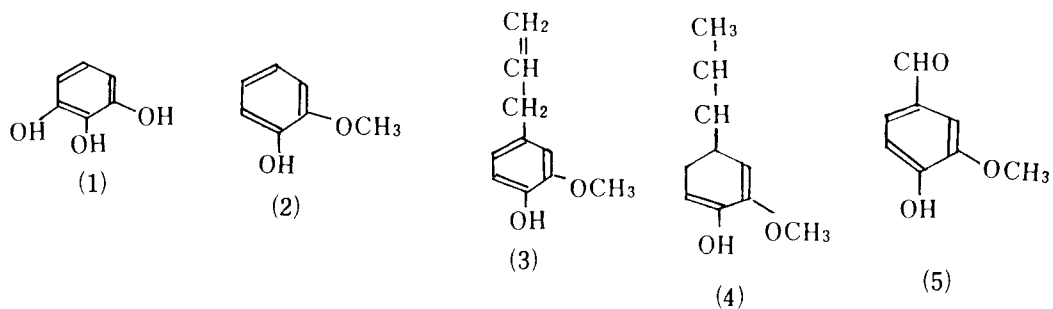
(2) 針葉樹細胞内でリグニンの分布が広葉樹のそれより均質であり、広葉樹でリグニンは中間層に濃い。

(3) リグニンの種類が違い、針葉樹はグアヤシ

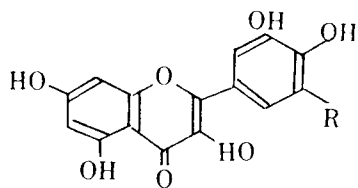
表-1 木材抽出成分の腐朽菌生育阻害作用の比較

木粉中への抽出成分添加量(%)	<i>Coniophora olivaceae</i>			<i>Lentinus tepidus</i>		
	0.11	0.33	1.0	0.11	0.33	1.0
フェノール類						
ピロガロール (1)	104	92	29	106	69	39
グアイアコール (2)	80	109	102	114	120	105
オイゲノール (3)	100	90	86	104	115	107
イソオイゲノール (4)	105	103	110	98	112	88
バニリン (5)	96	103	120	86	85	79
安息香酸 (6)	115	115	110	78	78	88
没食子酸 (7)	92	89	84	60	60	9
ラパコノン (8)	108	48	0	65	44	13
キノン類						
ラパコール (9)	101	87	101	89	58	54
2-メチルアントラキノン (10)	102	103	107	105	78	104
スチルベン類						
クロロホリン (11)	94	86	83	74	71	88
オキシレスベラトロール (12)	86	92	91	68	80	43
ビノシルビンモノメチルエーテル (13)	100	90	0	90	100	64
トロポロン類						
β -ツヤプリシン (14)	112	99	62	83	64	29
β -ツヤプリシノール (15)	113	113	30	53	7	0
γ -ツヤプリシン (16)	102	80	8	84	31	9
フラボン類						
d-カテキン (17)	90	93	90	93	80	85
タキシフォリン (18)	86	86	88	70	55	40
ケルセチン (19)	82	99	85	104	84	91
ナリンゲニン (20)	98	99	76	69	75	69
ミリセチン (21)	82	87	81	102	83	66
サクラネチン (22)	107	108	106	90	102	101
リグナン類						
コニデンドリン (23)	98	93	96	78	63	85
ピノレジノール (24)	92	99	86	80	64	9
マタイレジノール (25)	100	100	95	100	25	0
イソオヴァリン (26)	—	—	—	81	96	82
フェノールヂテルペン類						
フェルギノール (27)	91	100	96	0	0	0
スギオール (28)	91	92	92	78	100	83
市販殺菌剤						
o-フェニールフェノール (29)	82	52	0	—	—	—
ペンタクロロフェノール (30)	90	74	—	88	44	0

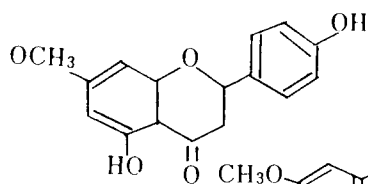
表中の数値は抽出成分無添加を100とした時の相対値を示し、数値が小さいほど抗菌性作用が大きい。



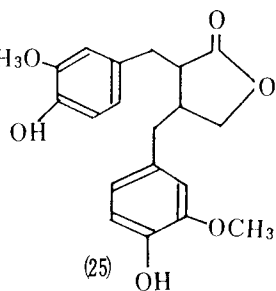
(18) R=OH
 (20) R=H



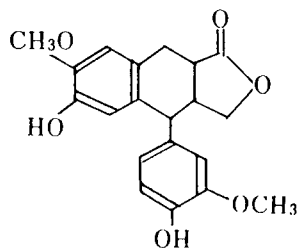
(19) R=H
(21) R=OH



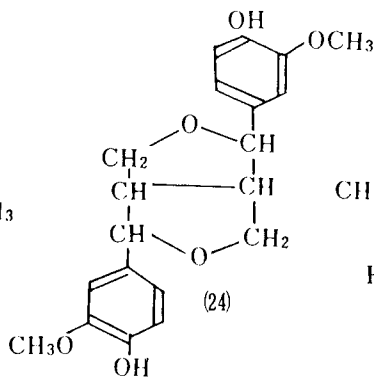
(22)



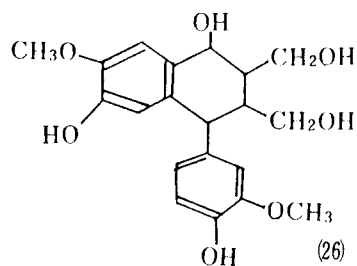
(25)



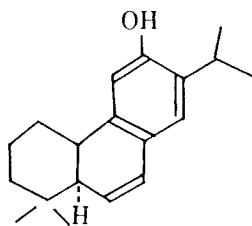
(23)



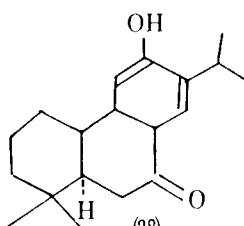
(24)



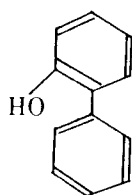
(26)



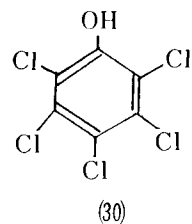
(27)



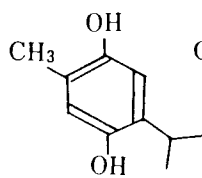
(28)



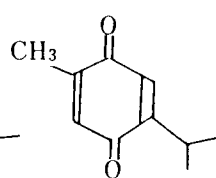
(29)



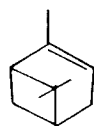
(30)



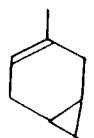
(31)



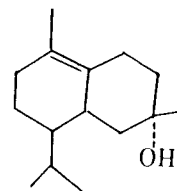
(32)



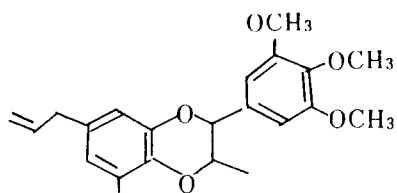
(33)



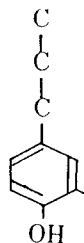
(34)



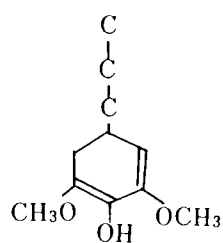
(36)



(35)



(37)



(38)

ルリグニンのみである。

これらのうち、(1)が重要ではないことは簡単な木材分析と耐朽性とを各種材について比較すればわかる。しかし(2)か(3)かについては詳細な議論が必要である。そこで木材化学成分の微生物分解について調べてみる。

白色腐朽菌の針葉樹腐朽は全ての主成分を同じように分解することに特色がある²⁷⁾。また白色腐朽菌による針葉樹(スプルース)のリグニン分解ではベンゼン環の開裂とメトキシル基の脱離に特色をもつ²⁸⁾。また白色腐朽菌による広葉樹腐朽(カバ)ではシリングルリグニンがグアヤシルリグニンより速やかに分解した²⁹⁾。これには二つの理由、両リグニンの分解に難易がある、または細胞内分布の差ゆえシリングルリグニンに菌がより頻度多く接触するかが考えられるが、この研究²⁹⁾では後者をつまみ前記理由(2)をとった。すなわちカバ組織の大半を占める木繊維と放射柔細胞の壁のリグニンがシリングルであるため、菌は先ずシリングルに触れることにあとと推定した。

その後の研究の結論は前者、つまりシリングル(38)がグアヤシル(37)より分解しやすいこと、つまり理由(3)が正解であった。これは5年以上経過してからHighley³⁰⁾により示された。彼の研究ではセイボ材 *Erythrina crista-galli* という広葉樹材の腐朽が取り上げられている。この材は広葉樹でありながらグアヤシルリグニンのみを含むという特殊なもので、これに白色腐朽菌を作用させたところ、様々な結果がすべて針葉樹材の腐朽と一致したのである。つまり針葉樹材は組織のため白色腐朽菌で腐り難いのではなく、グアヤシルリグニンを含むゆえ腐り難いとの結論が支持された。この事実は人工的に合成したシリングルリグニンとグアヤシルリグニンの白色腐朽菌 *Phanerochaete chrysosporium* による分解速度の比較により完全に裏付けられた³¹⁾。またグアヤシルリグニン含量が大きい熱帯産広葉樹、ウリン、コキ、バンキライなどが同含量の小さいメラピ、アカラワン、などよりはるかに腐り難いという事実でも裏付けられた³²⁾。

これから白色腐朽菌が針葉樹木材を攻撃し難いのはリグニンの化学構造のためであるのがほぼ明確になったといえよう。

以上化学成分の作用が腐朽菌の侵入を防ぐ例を最近の文献にもとめてみたが、この古い課題にも新しい側面がいくつか見出せた。今後も微生物についての知見は増え続けるし化学物質の分析技術は進歩し続けるから、新しい展開が十分に期待出来よう。

(1989. 1. 20 受理)

文 献

- 1) 善本知孝ほか編集：“木材利用の科学”共立出版、付表(1983)
- 2) P. Rudman: *Holzforshung*, **16**, 74-77 (1962)
- 3) P. Rudman: *ibid*, **17**, 54-57 (1963)
- 4) P. Rudman: *ibid*, **19**, 57-58 (1965)
- 5) T.C. Scheffer: *Phytopathology*, **56**, 147-170 (1966)
- 6) A.N. Anderson: *Tappi*, **45**, 40A-62A (1962)
- 7) F.W. Cobb *et al*: *Phytopathology*, **58**, 1327-1335 (1968)
- 8) 中島健, 善本知孝, 福住俊郎: *木材学会誌*, **26**, 698-702 (1980)
- 9) A.B. Anderson *et al*: *Holzforshung*, **17**, 1-5 (1963)
- 10) P. Rudman: *ibid*, **16**, 56-61 (1962)
- 11) P. Rudman: *ibid*, **13**, 112-115 (1959)
- 12) A.K. Chaudhuri *et al*: *ibid*, **33**, 149-154 (1979)
- 13) J. Wilkes *et al*: *ibid*, **37**, 163-166 (1983)
- 14) J.H. Hart & W.E. Hillis: *Phytopathology*, **62**, 620-626 (1972)
- 15) L. Shain & W.E. Hillis: *Phytopathology*, **61**, 841-845 (1970)
- 16) W. Shaffi *et al*: *Bull. Tokyo Univ. Forest*, **77**, 1-8 (1987)
- 17) K. Freudenberg & L. Hartman: *Naturwissen-schaftenn*, **40**, 413 (1953)
- 18) E. Rennerfelt & G. Nacht: *Svensk Bot.*

- Tindskr., **49**, 419-432 (1955)
- 19) A.A. Loman: Can. J. Botany, **48**, 1303-1308 (1970)
 - 20) J.H. Hart & W.E. Hillis: Phytopathology, **64**, 939-948 (1974)
 - 21) W.E. Hillis & T. Inoue: Phytopathology, **7**, 13-22 (1968)
 - 22) G.M. Barton & B.F. MacDonald: "The chemistry and utilization of western red cedar", Dep. of Fish. For., Can. Forest Service Publ. No 1023, 31pp. (1971)
 - 23) 近藤隆一郎, 今村博之: 木材学会誌, **32**, 213-217 (1986)
 - 24) C.A. Peterson & E.B. Cowling: Phytopathology, **54**, 542-547 (1964)
 - 25) T.L. Highley: Material u. Organismen, **13**, 197-204 (1978)
 - 26) T.L. Highley: *ibid.* **11**, 33-46 (1976)
 - 27) T.K. Kirk & T.L. Highley: Phytopathology, **63**, 1338-1342 (1973)
 - 28) T.K. Kirk & H-m Chang: Holzforschung, **29**, 56-64 (1975)
 - 29) T.K. Kirk *et al*: Wood Science & Technol., **9**, 81-86 (1975)
 - 30) T.L. Highley: Can. J. Forest Res., **12**, 435-438 (1982)
 - 31) O.F. Faix *et al*: Holzforschung, **39**, 203-208 (1985)
 - 32) W. Shaffi *et al*: Bull. Tokyo Univ. Forest, **80**, 69-77 (1989)